

| | |
|---------------|---|
| Title | 溶液中における直鎖および環状アミロース誘導体の分子形態と分子間相互作用 |
| Author(s) | Terao, Ken |
| Citation | 熱測定. 42(2) p.69-p.75 |
| Issue Date | 2015-04-25 |
| oaire:version | AM |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/81838 |
| rights | |
| Note | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

解 説

溶液中における直鎖および環状アミロース誘導体の分子形態と分子間相互作用

寺尾 憲^a

^a 大阪大学大学院理学研究科

(受取日: 0000 年 00 月 00 日, 受理日: 0000 年 00 月 00 日)

Molecular Structure and Intermolecular Interactions of Linear and Cyclic Amylose Derivatives in Solution

Ken Terao^a

^a Graduate School of Science, Osaka University

(Received ***. **, 201*; Accepted ***. **, 201*)

Abstract: Amylose carbamate derivatives are suitable to investigate the relationship between the global conformation and local (intra- and/or intermolecular) interactions because it has completely regular stereochemical structure. In this paper, we summarized our recent research for the global conformation influenced by intramolecular hydrogen bonds, packing of side groups, and intermolecular hydrogen bonds between the polymer and solvent molecules. Furthermore, isothermal calorimetry measurements were carried out for an amylose derivative in optically active solvents in which dimensional properties significantly change with enantiomer excess. Cyclic amylose derivative molecules which behave as rigid (or semiflexible) rings in solution were also reported. In some cases, the same helical structure and chain stiffness were found both for linear and cyclic chains in solution and significant topological interactions were observed for cyclic polymers as positive second virial coefficients in a theta solvent. In other cases, we observed appreciably different helical structures between linear and cyclic polymers. Moreover, intermolecular interactions between two segments are crucially different between linear and cyclic polymers. This is a characteristic feature for rigid cyclic polymers in solution.

Keywords: polysaccharide derivatives, chain stiffness, isothermal calorimetry, second virial coefficient, topological interactions



寺尾 憲
Ken Terao
E-mail: kterao@chem.sci.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

高分子の主鎖を構成する共有結合は一定の結合角と内部回転ポテンシャルを有する。このため、それぞれの高分子には最安定構造が存在し、その形態は、完全に同一の繰り返し単位からなるものについては棒状となる。しかし、一般に高分子の配置の数は極めて多く、溶液中室温付近では、熱運動のため多くの形態を持つ高分子が混在する場合がほとんどである。このような高分子の分子形態を特性化するためには、1分子のスナップショットを議論するよりも、熱力学的平均値を用いる方が有用である。この熱力学的平均値を得る手法の一つとして、光散乱法や小角X線（中性子）散乱法がある。この手法は、高分子の分散状態、分子形態（広がり）、そして高分子間の相互作用に関する熱力学的平均量を同時に測定できるため、溶液中の高分子の解析に多く用いられる。¹⁾

高分子の分子形態に関して散乱法より得られる情報は、分子の回転半径と局所の構造を連続的に含む散乱関数である。結晶の回折法と比べ、格段に低解像度の情報しか得られないが、回転半径をはじめとした分子全体の平均構造を正確に決定できる。形態の時間揺らぎの大きな高分子の場合、この回転半径を決定しているのは、高分子主鎖の結合角、内部回転角の他に、高分子主鎖に沿って比較的離れた位置にある原子間の相互作用である。このうち前二者のみによる高分子の広がりを、非摂動広がりといい、高分子の化学構造からある程度の推定が可能である。後者は排除体積効果といい、溶媒分子を媒介した高分子間の相互作用に起因する。

低分子気体の第二ビリアル係数 A_2 が消失するボイル温度で、相互作用が相殺し理想気体のように振る舞うのと同様に、高分子溶液の A_2 が消失するシータ温度では、排除体積効果が消失し、高分子の広がりは非摂動広がりに等しくなる。このため、高分子の化学構造と分子形態の相関を理解する際に、シータ溶媒が良く用いられる。

シータ溶媒中での実験で決められる非摂動広がりは、主に、高分子の内部回転の制限によって規定される。しかし、ビニルポリマーをはじめとした多くの高分子の主鎖には立体不規則性があり、一般に議論が複雑になる。ただし実際には、この不規則性によって溶解性が担保される場合も多く、研究例は極めて多い。他方、セルロースやアミロースをはじめとした直鎖型の多糖は、立体規則性を含めその一次構造が完全に制御された数少ないホモポリマーである。多くは結晶性が高く、溶液研究には必ずしも適していないが、水酸基に適切な置換基を導入することにより、格段に溶解性が向上する。特に、本稿で紹介するカルバメート誘導体は、高分子溶液学の黎明期より調べられている高分子²⁾であり、剛直性高分子には珍しくシータ溶媒も確認されている。³⁾

ここではまず、多糖のカルバメート誘導体を例にして、置換基や溶媒が分子形態や分子間相互作用に及ぼす効果について概説する。この高分子群は、溶媒分子との相互作用の変化により、その形態が敏感に変化し、光学異性体であるD及びL乳酸エチル中でもかなり分子形態が異なる。そこで次に、これら光学活性溶媒中における分子形態の違いを明らかにするために行った、等温滴定カロリーメトリ測定について紹介する。さらに、高分子間の相互作用に関する研究の例として、筆者らが最近取り組んでいる環状分子間の特異な分子間相互作用を熱力学量である第二ビリアル係数で観測した例についても述べる。

2. 直鎖アミロース誘導体の分子形態

前述したように多糖の誘導体は、完全な立体規則性をもつ主鎖を持ち、様々な溶媒に高い溶解性を示すため、高分子の内部回転制限と高分子の形態の相関を調べるのに適した高分子群である。ここでは、アミロースのカルバメート誘導体を中心に解説する。本稿では、分子形態決定法の詳細は省くが、既刊に解説があるのでご興味のある方には参照されたい。⁴⁾

揺らぎのある高分子の非摂動広がりを特徴づけるために、みみず鎖⁵⁾や回転異性体近似モデルがある。多糖の誘導体のように比較的剛直性の高いものについては前者が取り扱いやすい。みみず鎖理論によれば、分子の広がりは残基あたりのらせんのピッチ h 、そして鎖の剛直性を表す Kuhn の統計セグメント長 λ^{-1} で特徴づけられる。^{1,6)} Fig. 1 に示す化学構造を持つアミロース誘導体について得られた分子パラメータを Table 1 にまとめる。⁷⁻¹⁴⁾ 参考として表には当研究室で決定されたセルロース¹⁵⁻¹⁷⁾ 及びカードラン¹⁸⁾ のカルバメート誘導体の値を含む。

Table 1. Helix pitch per residue h and the Kuhn segment length λ^{-1} for polysaccharide carbamate derivatives.

| Polymer | Solvent | h/nm | λ^{-1}/nm | Ref |
|------------------------------|------------------------|---------------|--------------------------|-----|
| Amylose derivatives | | | | |
| ATEC | tetrahydrofuran | 0.36 | 33 | 7 |
| | D-ethyl lactate | 0.35 | 27 | 7 |
| | L-ethyl lactate | 0.38 | 15 | 7 |
| | 2-methoxyethanol | 0.38 | 14 | 7 |
| | methanol | 0.38 | 9 | 7 |
| ATBC | tetrahydrofuran | 0.26 | 75 | 8 |
| | D-ethyl lactate | 0.26 | 49 | 10 |
| | 2-butanol | 0.25 | 40 | 9 |
| | 2-ethoxyethanol | 0.25 | 38 | 9 |
| | L-ethyl lactate | 0.26 | 32 | 10 |
| | 1-propanol | 0.28 | 25 | 9 |
| | 2-propanol | 0.29 | 20 | 9 |
| ATHC | methanol | 0.32 | 11 | 8 |
| | tetrahydrofuran | 0.29 | 75 | 7 |
| ATPC | 1-propanol | 0.39 | 30 | 7 |
| | 4-methyl-2-pentanone | 0.42 | 24 | 12 |
| ATPC | 1,4-dioxane | 0.34 | 22 | 11 |
| | 2-butanone | 0.39 | 18 | 13 |
| | ethyl acetate | 0.39 | 17 | 12 |
| | 2-ethoxyethanol | 0.32 | 16 | 11 |
| | methyl acetate | 0.37 | 15 | 12 |
| AAPC | 1,4-dioxane | 0.34 | 21 | 14 |
| | 2-butanone | 0.36 | 12 | 14 |
| | 2-ethoxyethanol | 0.35 | 11 | 14 |
| ADMPC | 4-methyl-2-pentanone | 0.36 | 73 | 13 |
| | 2-butanone | 0.38 | 41 | 13 |
| | methyl acetate | 0.36 | 22 | 13 |
| Cellulose derivatives | | | | |
| CTPC | tetrahydrofuran | 0.50 | 21 | 15 |
| | 1-methyl-2-pyrrolidone | 0.49 | 16 | 16 |
| CDMPC | 1-methyl-2-pyrrolidone | 0.52 | 16 | 17 |
| Curdlan derivative | | | | |
| CdTPC | tetrahydrofuran | 0.39 | 57 | 18 |
| | 4-methyl-2-pentanone | 0.51 | 17 | 18 |

表からわかるようにアミロースカルバメート誘導体の剛直性 (λ^{-1}) はアミロース^{19,20)} の 4 nm に比較的近い 9 nm から 75 nm まで幅広く分布する。さらに、たいていの高分子ではあまり変化しない h が 0.25 nm – 0.42 nm までかなり大きく変化する。この h の変化はアミロース鎖のらせん構

造の変化を反映している。アミロース鎖が局所的にらせん構造を取りやすく、主鎖軸方向には伸び切り鎖よりもかなり縮んでいるためと考えられる。たとえば THF 中の ATBC については Fig. 2 に示すようならせん構造が推察される。すなわち、みみず鎖パラメータの変化より、主鎖の剛直性の他に、主鎖のらせん構造変化に関する情報が得られたことになる。以下では置換基や溶媒の変化に伴う溶液中でのらせん構造、剛直性の変化について考察してゆく。

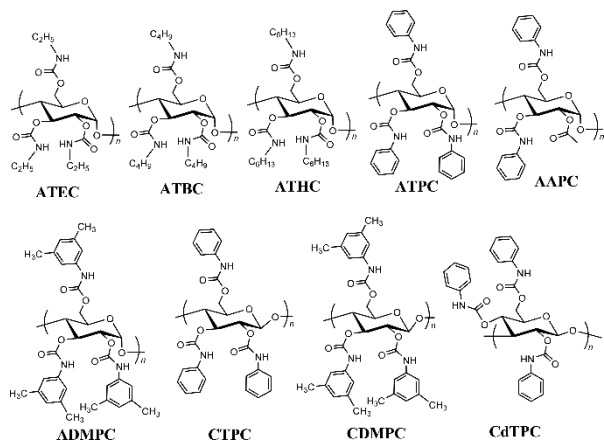


Fig. 1. Chemical structures of polysaccharide carbamate derivatives.

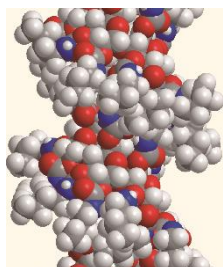


Fig. 2. Possible helical structure of ATBC in THF.

2.1. 置換基と剛直らせん構造^{7,8,11)}

アミロースカルバメート誘導体の高い剛直性の起源の一つは置換基の NH 基と C=O 基間の分子内水素結合である。本研究で用いた溶媒の中で、極性の比較的低いテトラヒドロフラン(THF)や 1,4-ジオキサン(DIOX)中でかなり剛直になることがわかるが、 h 及び λ 共に置換基によりかなり異なる。分子内水素結合により剛直になるポリペプチドの α -らせん構造が、構成するアミノ酸にはほとんどよらないのと対照的である。Fig. 3 にアミロース骨格について異なる h と 6 回対称性をもつ左巻らせんを載せた。これらは内部回転角の比較的小さな変化で表現できる。THF 中の ATEC に対応する $h = 0.36$ nm のらせんは ATHC の $h = 0.29$ nm や ATBC の 0.26 nm に比べて細い。 h が小さくなるとアミロースらせん内部の空孔も大きくなる。これらのアミロースの 2 位と 3 位の二級水酸基がらせんの外側を向いているのに対し、6 位の水酸基は内側を向いている。主にこの 6 位の置換基がらせん内部を充填して、らせん構造を安定化させていると考え、ATBC の h が ATEC のそれに比べてかなり小さいことの説明となる。なお ATBC の 6 位の置換基がらせん空孔内部に充填可能であることは分子モデルを用いて確認した。また THF 中の ATBC の主鎖は ATEC のそれと比べ二倍以上剛直である。らせんが巻き付く芯 (6 位の置換基) が剛直性に顕著な影響を与えているようである。で

は、さらに置換基を大きくするとどのように変化するのであろうか。ATHC の h が ATBC のそれに比べて幾分大きい (0.29 nm) ことは、嵩高い 6 位の置換基がもはやらせん空孔内部に収まりづらくなることによるのかもしれない。さらに嵩高い置換基を持つ ATPC の DIOX 中での h が 0.34 nm と長くなる (DIOX 中と THF 中で ATPC の固有粘度が変わらないことは確認してある)。ATBC や ATHC と比べ剛直性が低くなり、ATPC の 6 位の置換基がらせん内部には包接されていないことを示唆する。

まとめると、分子内水素結合率が高くなる低極性溶媒中において、アミロースカルバメート誘導体は剛直ならせん構造を取る。アミロース独特の主鎖軸方向に伸び縮みしやすいらせん構造により生じる、置換基のらせん空孔内部へのパッキングが、らせん構造および剛直性に顕著な影響を及ぼす。そして最も太く剛直ならせんを形成するのは ATBC や ATHC であり、置換基がそれより大きくても小さくてもこれらに比べ剛直ならせん構造とはならない。他方、置換基をフェニルカルバメートに固定し、主鎖をアミロース、カードラン、セルロースと変化した場合には、主鎖が β -1,3 グルカンからなるカードラントリス (フェニルカルバメート) CdTPC が高い剛直性をもつ。¹⁸⁾ 比較的低極性の溶媒中における多糖のカルバメート誘導体の剛直性は、主鎖と置換基の組み合わせに強く依存することがわかった。

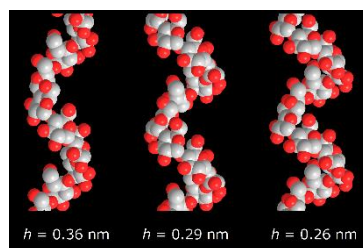


Fig. 3. Schematic representation of the amylose main chain for $h = 0.36$ nm (ATEC), 0.29 nm (ATHC), and 0.26 nm (ATBC) in THF.

2.2. 分子内水素結合数の変化に伴う、分子形態及びらせん構造の変化^{7-9,14)}

先に述べたように、THF 中でみられた剛直らせん構造は NH 基と C=O 基間の分子内水素結合による。Table 1 からわかるように、溶媒の極性を高くすると分子形態が変化する。実際に溶液の赤外吸収スペクトルより見積もったカルボニル炭素の分子内水素結合率 f_{hyd} は、ATBC の場合 THF 中の 0.52 からメタノール中の 0 まで変化する。ただし、この f_{hyd} はポリペプチドとは異なり、高分子の分子量や溶液の温度にはほとんどよらない。すなわち、 α -らせんに見られた強い協同性はなく、水素結合の切断がランダムに起こると考えてよい。溶媒による分子形態の変化を定量的に評価するため、次に示す二状態モデルを導入した。モデルでは高分子が Fig. 4 に示す剛直セグメントと、屈曲性セグメントからなるとする。水素結合を保持している剛直セグメントの h と λ をそれぞれ h_R と λ_R 、水素結合が切断された屈曲セグメントのそれを h_F と λ_F と仮定すると、次式に表すように h と λh の両方が f_{hyd} の一次関数となることが予想された。

$$h = f h_R + (1-f) h_F \quad (1)$$

$$\lambda h = f \lambda_R h_R + (1-f) \lambda_F h_F \quad (2)$$

$$f \propto f_{\text{hyd}} \quad (3)$$

ただし、式 (3) は繰り返し単位当たりの水素結合サイトが3対あり、剛直らせん中でもすべてが分子内水素結合に関与することはできないに基づく。実際に、 f_{hyd} の測定値の多いATBCの h と λh を f_{hyd} に対してプロットすると直線に従うことがわかった。同様の関係はATECにもみられ、これら誘導体の分子形態の溶媒依存性は f_{hyd} のみに依存すること、その変化は式 (1)–(3) の二状態モデルで記述できることを見出した。また、 f_{hyd} は溶媒や溶媒組成の変化に伴い、緩やかに変化するため、75 nm までの剛直性を連続的に調節できる。これらの関係は、同時に h^{-1} が λ の一次関数となることを示すが、実際、そのプロット [Fig. 5(c)] は後に示す乳酸エチル中のデータを含め直線に従う。この関係は赤外吸収法が分子内水素結合の検出に使えない溶媒中においても、水素結合率の見積もりを可能にする。

では、置換基が変わると分子内水素結合の切断の起こりやすさはどのように変わるのだろうか。置換基のアルキル鎖長が異なるATECとATBCの f_{hyd} の溶媒依存性は比較的似ているため顕著な置換基依存性はみられない。これに対し、ATPCの2位のフェニルカルバメート基をアセチル基で置き換えたAAPCのみみず鎖パラメータとIRスペクトルは、1,4-ジオキサン中でATPCとほとんど変わらないのに対し、2-エトキシエタノール中ではAAPCの方がかなり小さい λ^{-1} を持つ。2-エトキシエタノール中のAAPCの分子内水素結合率もATPCと比べて少なく、嵩高い置換基を持つATPCの水素結合の溶媒分子による切断能にはカルバメート基の密度も重要であることがわかった。

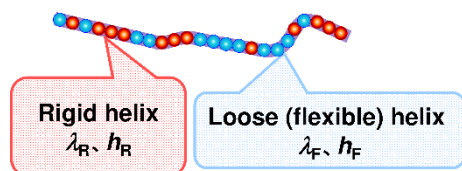


Fig. 4. Schematic representation of the two state model.

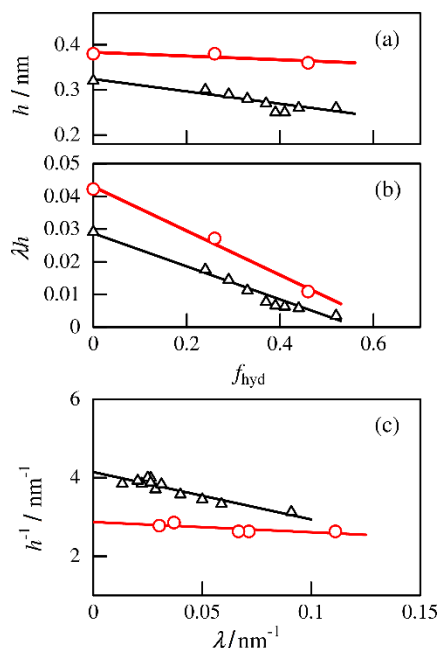


Fig. 5. Plots of h vs f_{hyd} (a), λh vs f_{hyd} (b), and h^{-1} vs λ (c) for ATEC (circles) and ATBC (triangles).

2.3. 溶媒分子との分子間水素結合に伴う、分子形態及らせん構造の変化^{12,13)}

前節の議論より、アミロースカルバメート誘導体の分子形態が分子内水素結合のみで決まる場合、異なる溶媒中でのATBCの h^{-1} が λ の一次関数となることを示した。しかしもう一度Table 1を見てみると、ATPCの6つの溶媒中での h^{-1} と λ はこの関係にはなく、1,4-ジオキサン中と4-メチル-2-ペンタノン中での λ^{-1} があまり変わらないのに対し、 h が20%も違うことがわかる。先に述べたATBCやATECと異なり、ATPCの嵩高い置換基が原因であると考えられる。実際、ATPCのNH基に水素結合するであろうと考えられるカルボニルを持つケトン、エステル中での h は1,4-ジオキサンや2-エトキシエタノールのものよりもかなり大きく、また、ケトン、エステル中では h , λ^{-1} 共に溶媒のモル体積 v_M の単調増加関数となることが明らかとなった (Fig. 6の●)。嵩高いフェニル基のさらに主鎖側の狭い部分にあるNH基と水素結合するために置換基間に入り込んだ溶媒分子が、主鎖を押し広げ、かつ主鎖の内部回転を制限したためにこのような現象が起こったと考えられる。さらに嵩高い置換基を持つADMPCの場合には、 h には顕著な v_M 依存性は見られなかったが、 λ^{-1} は v_M の増加と共に著しく増加し、4-メチル-2-ペンタノン中では75 nmに達することがわかった。ADMPCの h , すなわちらせん構造はATPCよりも溶媒分子の水素結合によって変化しにくいこと、その反面水素結合した溶媒分子による内部回転の制限はより顕著であり、それが剛直性の著しい変化として現れたと考えられる。このADMPCは高いキラル分離能をもつ。^{21,22)}ここで示した低分子との相互作用によってらせん構造を乱されにくい (すなわち h の溶媒変化が小さい) 特徴は、キラル分子を認識する、置換基周りのキラルな空孔の形状変化が小さいことを示唆している。換言すれば、 h の溶媒変化の小さいアミロースカルバメート誘導体のキラル分離能が高いことを予言しており、キラル分離担体の設計指針として利用できることを示唆する。

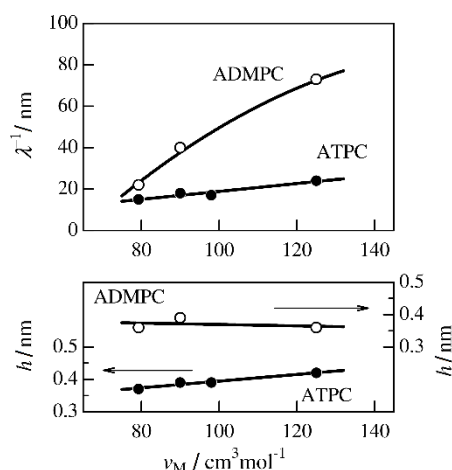


Fig. 6. Dependences of (a) λ^{-1} and (b) h on the molar volume of the solvent (v_M) for ADMPC (open circles) and ATPC (filled circles) in ketones and esters.

3. キラル溶媒中における直鎖アミロース誘導体の構造と溶媒との相互作用¹⁰⁾

前節で述べたように、溶媒変化に伴う水素結合の切断能は、アルコール中またはエーテル中では主に溶媒の極性の増加と共に高くなる傾向が見られた。これは、溶媒分子のOH基による分子内水素結合の切断能の違いに起因すると考えられる。アミロース主鎖が完全な立体規則性をもつ光学活性高分子であること、一部の誘導体がキラル分離に有用であること、そのキラル分離能にはアミロース主鎖近傍のNH基やC=O基とキラル分子の相互作用の違いが重要であることを考えると、高分子の形態に溶媒分子のキラリティが影響しても不思議ではない。分子のキラリティが生体中で非常に重要な役割を果たすことは周知の事実であるが、それが高分子の広がりに影響を与えるという実験事実はこれまで示されていなかった。我々は、ATBC及びATECの乳酸エチル中での広がりD体中とL体中で有意に異なる、すなわちD-乳酸エチル中での α^1 がL体中の1.5–1.8倍となることを見出した。2.2節での議論からATBCの分子形態は、分子内水素結合率のみによってほぼ決まることがわかってから、その違いが熱的な違いとして現れることが期待された。

キラル溶媒を用いた場合、D体にL体を少量添加した場合とL体にD体を少量添加した場合は熱的には等価であり、予め溶解させた高分子の寄与を容易に抽出できる。そこで本研究では、等温滴定カロリーメトリーを用い、D-乳酸エチルにATBCのL-乳酸エチル溶液を滴下したときの吸熱量 $q_{D,soln \rightarrow L,dil}$ 及びその逆の熱量 $q_{L,soln \rightarrow D,dil}$ を求めた。Fig. 7に得られたデータを示す。 $q_{D,soln \rightarrow L,dil}$ 、 $q_{L,soln \rightarrow D,dil}$ 共に正と

なるのは、D-乳酸エチルとL-乳酸エチルの混合熱による。参考までに、ATBCの希釈熱 $q_{D,soln \rightarrow D,dil}$ 、 $q_{L,soln \rightarrow L,dil}$ は無視できるほど小さかった。2つの熱量の差を議論するために、配位数 z の格子モデルを考える。ATBCに接しているD-乳酸エチル(L-乳酸エチル)とATBC繰り返し単位の引力ポテンシャルを ϵ'_{LP} (ϵ'_{LP})とすると、次式で測定結果と関係づけることができる。

$$N_A z (\epsilon'_{LP} - \epsilon'_{DP}) = \frac{(q_{D,soln \rightarrow L,dil} - q_{D,soln \rightarrow D,dil}) - (q_{L,soln \rightarrow D,dil} - q_{L,soln \rightarrow L,dil})}{2v_s c / M_0} \quad (4)$$

式中、 N_A はアボガドロ定数、 M_0 はATBC繰り返し単位のモル質量、 c は滴下前の溶液のATBCの質量濃度、 v_s は滴下溶液の体積であり、式の導出は文献¹⁰⁾を参照頂きたい。得られた $N_A z (\epsilon'_{LP} - \epsilon'_{DP})$ は2.3–2.4 kJ mol⁻¹であった。これはATBCとD-乳酸エチルの相互作用が、L-乳酸エチルとの相互作用よりも高分子をより安定にすることに対応する。

他方、乳酸エチルのカルボニル基のため、ATBCの分子内水素結合を赤外吸収より求めることはできないが、Fig. 5(c)に示した h^{-1} と λ の関係には従う。そこでFig. 5(b)を使って f_{hyd} を求めるとD-乳酸エチル中のATBCについて $f_{hyd,D} = 0.47$ が得られた。この値はL体中の $f_{hyd,L} = 0.41$ よりも6ポイント大きい。L-乳酸エチルの方がATBCの極性基と相互作用しやすく、D体中と比べより多くの分子内水素結合を切断したと考えられる。いま、先に求めた $N_A z (\epsilon'_{LP} - \epsilon'_{DP})$ がATBCの分子内水素結合数の変化のみによると仮定すると、13 kJ mol⁻¹と水素結合と矛盾のないエネルギーが見積もられた。

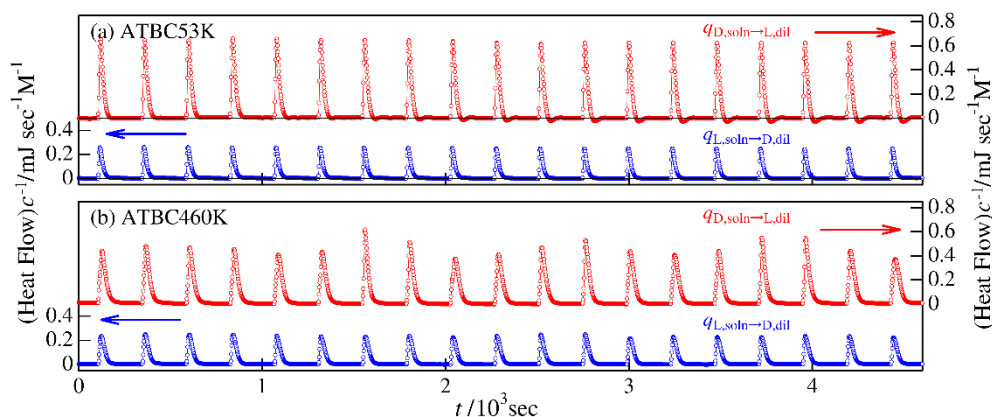


Fig. 7. Isothermal titration calorimetric data for ATBC53K (a) and ATBC460K (b) in ethyl lactates at 25 °C. 2 μL solution was dropped at every 2 min.

4. アミロース誘導体の高い溶解性と液晶構造^{9,12,23)}

ここまで、アミロース誘導体の様々な溶媒中における分子形態の変化を議論してきたが、このような研究が可能になった背景の一つにアミロースカルバメート誘導体の高い溶解性がある。たいていの剛直高分子には溶媒が無いが、あっても種類が少ないことが多く、溶媒依存性を議論することは一般に容易ではなかった。また、高分子間の斥力と引力が見かけ上釣り合うシート溶媒は多糖のカルバメート誘導体を除いてほとんど見つかっていない。これに対し、ATBCでは2種の、ATPCでは3種のシート溶媒が見つかる。なぜ、このように高い溶解性を維持できるのであろうか。前節までにアミロース誘導体の h の値が溶媒に

敏感に変化することを示したが、このことは主鎖がらせんばねのように伸び縮みしやすく、溶液中においても時々刻々と伸び縮みを繰り返していることを推察させる。一般に剛直性高分子の溶解性が低いのは、会合に伴うコンホメーションエントロピーの損失が少ないためであると考えられている。内部回転が制限されている剛直鎖が溶解しても、その内部回転の自由度にあまり変化は生じないためである。剛直鎖の溶解性を向上させる手法として、主鎖の剛直性を保ちつつ溶解のエントロピーを増大させることが挙げられる。たとえば、コンホメーションの自由度が高く溶媒親和性の高い側鎖を持つ高密度楕円高分子の場合には、主鎖の剛直性が高いにもかかわらずシート溶媒にも溶解する。²⁴⁾ アミロース誘導体の場合には主鎖のらせん構造の揺らぎが

この自由度に相当し、高い溶解性を維持していると考えられる。このことは同時に結晶化が難しいことを示唆しており、アミロースカルバメート誘導体の結晶構造解析の論文が見つからないのもこの理由に依るのかもしれない。

剛直性高分子溶液のもう一つの特徴として高濃度領域に見られるリオトロピック液晶性が挙げられる。²⁵⁾ 我々は、3 種のアミロースカルバメート誘導体 (ATBC, ATEC, ATHC) について THF 中でコレステリック液晶相 (Fig. 8) を形成し、その相図は過去に佐藤らが報告した理論²⁶⁾に Table 1 のみみず鎖パラメータを用いることによって、ほぼ定量的に説明されることを示した。これに対し、乳酸エチル中ではより低濃度から白濁した液晶相が出現した。詳細な X 線回折実験より、高分子鎖長に対応する反射が見られたため、コレステリック相よりも配向の秩序の高いスメクチック相と結論した。この原因として乳酸エチル中での高分子末端間の特別な相互作用の存在が示唆されたが、棒状高分子濃厚溶液系で溶媒の違いにより異なる液晶相が出現するという報告はほとんど見当たらない。アミロースカルバメート誘導体の高い溶解性がこの発見につながったと考えられる。

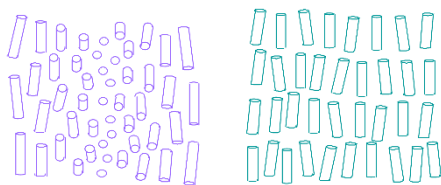


Fig. 8. Schematic representation of cholesteric (left) and smectic (right) mesophases.

5. 環状アミロースカルバメート誘導体²⁶⁻²⁸⁾

ここまではすべて直鎖アミロースについて述べてきたが、他方で様々な分岐や閉環構造を持つアミロースの酵素合成法が研究されている。ここでは環状鎖についてごく最近筆者らが始めた研究について紹介する。自然界にはプラスミドをはじめとして、生体中にて環状高分子が重要な役割を果たすことは古くから知られている。環状高分子を合成する場合、まず直鎖の高分子の両末端に反応性官能基を持たせさらにそれらを化学的に結合する必要がある。このとき、同一分子内の両末端が出会う確率が、ほかの高分子の末端と出会う確率よりも十分に高くしないと収率が下がってしまう。この両末端の接触確率は高分子鎖が剛直になると著しく低くなるため、環状高分子の合成はいわゆる屈曲性高分子に限られているのが実情である。そこで筆者らは酵素合成により調製される屈曲性の高い環状アミロース²⁹⁾ (重合度 24 - 300) を原料とし、カルバメート化して剛直な環状鎖を得た。Fig. 9 に化学構造を示す環状 ATPC (cATPC) の DIOX 及び 2-エトキシエタノール中、そして環状 ATBC (cATBC) のメタノール中、2-プロパノール、THF 中では、環状みみず鎖の理論³⁰⁾に直鎖のみみず鎖パラメータを適用することにより、実験値をほぼ説明できた。すなわち、 λ^{-1} で 11 nm から 75 nm に及ぶ異なる剛直性をもつ環状鎖の調製に成功した。 $\lambda^{-1}=75$ nm となる THF 中では cATBC の液晶相も観測された。

直鎖高分子間の分子間相互作用が主に高分子を構成するモノマーユニット間の相互作用に帰着するのに対し、環状高分子間では 1 つの環が他の環とつながってしまうような配置 (Fig. 10) をとることができず、これが溶液の熱力学量である第二ビリアル係数 A_2 に顕著な影響を与えること

が知られている (トポロジカル相互作用)。この効果は直鎖の A_2 が消失するシータ温度で顕著になり、実際、Fig. 11 に示すように cATBC-2-プロパノール (2PrOH) 系、直鎖 ATBC のシータ温度で正の A_2 が観測された。図には屈曲性の環状高分子である環状ポリスチレンのデータ³¹⁻³³⁾を含む。ただし、図中の L は経路長、 M_L は単位経路長あたりのモル質量であり、Table 1 のみみず鎖パラメータから計算できる量である。得られた正の A_2 は図中実線で示す井田ら³⁴⁾のシミュレーション結果より、かなり正確に再現されることから、この正の A_2 は主にトポロジカル相互作用に起因すると結論された。

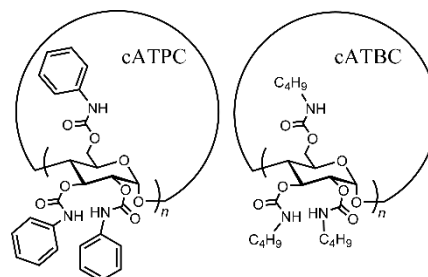


Fig. 9. Chemical structures of cyclic amylose tris(phenylcarbamate) (cATPC) and cyclic amylose tris(*n*-butylcarbamate) (cATBC).

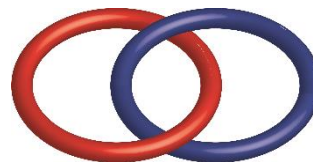


Fig. 10. Schematic illustration of an impossible conformation of two rings.

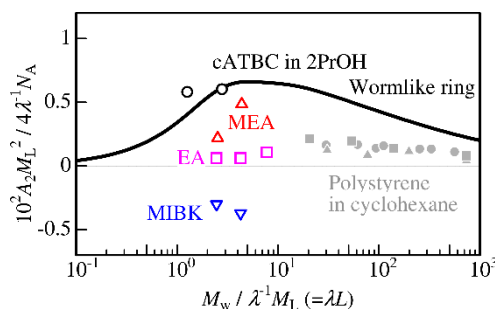


Fig. 11. Reduced chain length λL dependence of reduced second virial coefficient ($A_2 M_L^2 / 4 \lambda^{-1} N_A$) for cATBC in 2-propanol (unfilled circles), cATPC in methyl acetate (unfilled triangles), ethyl acetate (unfilled squares), and 4-methyl-2-pentanone (inverted triangles) at the corresponding Θ temperatures along with those for cyclic polystyrene in cyclohexane (filled symbols). Solid curve are results from Monte Carlo simulation by Ida et al.

これに対し、溶媒との水素結合により剛直化するケトン・エステル中での環状 ATPC の h と λ^{-1} は v_M にはほとんど変わらず、直鎖のものよりも有意に小さくなるという一見奇妙な現象が見られた (Fig. 12)。このような現象は屈曲性の環状高分子鎖には考えにくい。しかし、剛直環状鎖の場合、恒常的に主鎖に残る曲率により、溶媒分子との水素結合状態が変わり、分子形態に影響することは十分に考えう

る。さらに Fig.11 に示すように、この局所構造の違いは高分子間の相互作用にも顕著な影響を及ぼし、cATPC の 4-メチル-2-ペンタノン中の A_2 は直鎖 ATPC のシート温度で負の値を取り、高分子セグメント間の相互作用が直鎖の場合と比べ顕著に引力的になることが示された。

この結果をもとに、直鎖高分子についても一度考えてみよう。環状高分子と直鎖高分子で高分子のセグメント間の相互作用が異なるということは、高分子の比較的伸びた部分と曲がった部分で相互作用が異なるということである。一般に、溶液中での高分子間の相互作用を考える場合、分子の局所的な形態は考えないが、本研究での結果はこの考え方が必ずしも正しくないということを端的に示している。一般に高分子の溶解性と A_2 は一対一には対応しておらず、 A_2 から良溶媒とみなされる場合でも、溶解させるのが難しかったりゲル化したりするのは良く知られている現象であり、高分子溶液学の分野では未解決の問題とされている。今後、高分子の溶解性をも説明可能な、より高い精度の理論構築の際には分子形態と分子間相互作用の相関を考慮に入れる必要があることを、この実験結果は示している。

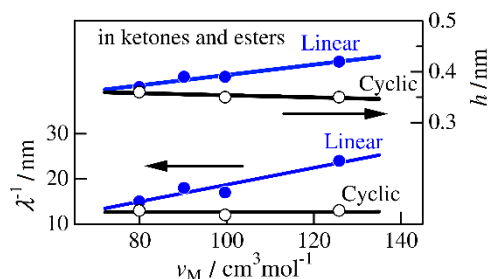


Fig. 12. Dependences of h and λ^{-1} on ν_M for cATPC (unfilled circles and ATPC in ketones and esters (filled circles).

6. おわりに

本稿では、高分子の溶液研究の一例として、最近筆者らが手掛けているアミロースのカルバメート誘導体の分子形態がどのような相互作用によって決まっているのかについて示したのち、溶媒分子との相互作用を等温滴定カロリメトリーによって計測した例、そして環状のアミロース誘導体間の特異な熱力学的性質について解説した。高分子溶液学の理論では、みみず鎖など適切に粗視化されたモデルを用いることによって、高分子の形態揺らぎを定量的に取り扱うことがすでに可能になっているが、強くフォールディングした生体分子に含まれる糖鎖等の揺らぎについては、まだまだ分かっていないことが多いように思われる。筆者らは高分子溶液の知見からこうした生体関連分子の揺らぎについても調べてゆきたいと考えている。

謝 辞

本稿で述べたアミロース誘導体の研究は、大阪大学の則末尚志名誉教授、佐藤尚弘教授、大阪府立大学の北村進一教授、そして研究室の大学院生諸氏との共同研究として行われた。またその一部は JSPS 科研費 23750128 の助成を受けた。Table 1 に示したみみず鎖パラメータの決定と、環状アミロース誘導体の分子形態決定には SPring-8 BL40B2 (課題番号 2007A1034, 2007B1296, 2008A1313, 2009A1049, 2011A1049, 2011A1925, 2011B1068) 及び KEK-PF BL-10C (課題番号 2010G080, 2011G557) で行った小角 X 線散乱を用いた。

文 献

- 1) 松下裕秀, 佐藤尚弘, 金谷利治, 伊藤耕三, 渡辺宏, 田中敬二, 下村武史, 井上正志, 「高分子の構造と物性」, 講談社サイエンティフィク, (2013).
- 2) W. Burchard. in *Soft matter characterization* (eds Redouane Borsali and Robert Pecora) Ch. 9, 463-603 Springer Netherlands, (2008).
- 3) W. Burchard. *Polymer*, **10**, 467-475 (1969).
- 4) 柴山充弘, 佐藤尚弘, 岩井俊昭, 木村康之, 「光散乱法の基礎と応用」, 講談社サイエンティフィク, (2014).
- 5) O. Kratky, G. Porod. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **68**, 1106-1122 (1949).
- 6) H. Yamakawa, *Helical wormlike chains in polymer solutions*. Springer, (1997).
- 7) K. Terao, F. Maeda, K. Oyamada, T. Ochiai, S. Kitamura, T. Sato. *J. Phys. Chem. B*, **116**, 12714-12720 (2012).
- 8) K. Terao, M. Murashima, Y. Sano, S. Arakawa, S. Kitamura, T. Norisuye. *Macromolecules*, **43**, 1061-1068 (2010).
- 9) Y. Sano, K. Terao, S. Arakawa, M. Ohtoh, S. Kitamura, T. Norisuye. *Polymer*, **51**, 4243-4248 (2010).
- 10) S. Arakawa, K. Terao, S. Kitamura, T. Sato. *Polym. Chem.*, **3**, 472-478 (2012).
- 11) K. Terao, T. Fujii, M. Tsuda, S. Kitamura, T. Norisuye. *Polym. J.*, **41**, 201-207 (2009).
- 12) T. Fujii, K. Terao, M. Tsuda, S. Kitamura, T. Norisuye. *Biopolymers*, **91**, 729-736 (2009).
- 13) M. Tsuda, K. Terao, Y. Nakamura, Y. Kita, S. Kitamura, T. Sato. *Macromolecules*, **43**, 5779-5784 (2010).
- 14) M. Tsuda, K. Terao, S. Kitamura, T. Sato. *Biopolymers*, **97**, 1010-1017 (2012).
- 15) F. Kasabo, T. Kanematsu, T. Nakagawa, T. Sato, A. Teramoto. *Macromolecules*, **33**, 2748-2756 (2000).
- 16) T. Norisuye, A. Tsuboi, T. Sato, A. Teramoto. *Macromol Symp*, **120**, 65-76 (1997).
- 17) A. Tsuboi, T. Norisuye, A. Teramoto. *Macromolecules*, **29**, 3597-3602 (1996).
- 18) T. Ochiai, K. Terao, Y. Nakamura, C. Yoshikawa, T. Sato. *Polymer*, **53**, 3946-3950 (2012).
- 19) Y. Nakanishi, T. Norisuye, A. Teramoto, S. Kitamura. *Macromolecules*, **26**, 4220-4225 (1993).
- 20) T. Norisuye. *Polym. J.*, **26**, 1303-1307 (1994).
- 21) T. Ikai, Y. Okamoto. *Chem. Rev.*, **109**, 6077-6101 (2009).
- 22) Y. Okamoto. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **47**, 1731-1739 (2009).
- 23) K. Oyamada, K. Terao, M. Suwa, S. Kitamura, T. Sato. *Macromolecules*, **46**, 4589-4595 (2013).
- 24) K. Terao, Y. Takeo, M. Tazaki, Y. Nakamura, T. Norisuye. *Polym. J.*, **31**, 193-198 (1999).
- 25) 寺尾憲, 佐藤尚弘. *液晶*, **18**, 108-117 (2014).
- 26) K. Terao, N. Asano, S. Kitamura, T. Sato. *ACS Macro Lett.*, **1**, 1291-1294 (2012).
- 27) K. Terao, K. Shigeuchi, K. Oyamada, S. Kitamura, T. Sato. *Macromolecules*, **46**, 5355-5362 (2013).
- 28) N. Asano, S. Kitamura, K. Terao. *J. Phys. Chem. B*, **117**, 9576-9583 (2013).
- 29) Y. Nakata, K. Amitani, T. Norisuye, S. Kitamura. *Biopolymers*, **69**, 508-516 (2003).
- 30) J. Shimada, H. Yamakawa. *Biopolymers*, **27**, 657-673 (1988).
- 31) J. Roovers, P. M. Toporowski. *Macromolecules*, **16**, 843-849 (1983).
- 32) J. X. Huang, J. Shen, C. R. Li, D. Z. Liu. *Makromol. Chem. Macromol. Chem. Phys.*, **192**, 1249-1254 (1991).
- 33) A. Takano, Y. Kushida, Y. Ohta, K. Masuoka, Y. Matsushita. *Polymer*, **50**, 1300-1303 (2009).
- 34) D. Ida, D. Nakatomi, T. Yoshizaki. *Polym. J.*, **42**, 735-744 (2010).

